

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930

N° 15

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS
DU
PARADICHLOROBENZÈNE
ET SES APPLICATIONS

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le avril 1930

PAR

Marie TANASESCO

Pharmacien.

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
 DAMIENS, *Professeur.*
 FABRE, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930

N° 15

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DU PARADICHLOROBENZÈNE ET SES APPLICATIONS

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le avril 1930

PAR

Marie TANASESCO

Pharmacien.

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
FABRE, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1930

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. O. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, ✱, ☉ I.	Botanique générale.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.

Professeur honoraire : M. A. VILLIERS, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie.
LAUNOY, ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	MM. PICON, ☉ I.
LUTZ, ✱, ☉ I.	FABRE, ☉ A.
LAUNOY, O. ✱, ☉ A.	MASCRÉ, ☉ I.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.
DELABY, ✱, ☉ A.	BACH, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I.	Chimie générale.
FABRE, ☉ A. et FLEURY, ☉ I. <i>agrégés,</i>	
chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ☉ I.	Microbiologie.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I., DELABY, ✱, ☉ A., et PICON, ☉ I. :	
<i>agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.</i>	

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☉ I.



A MON MAITRE

MONSIEUR P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur.

*Hommage respectueux et té-
moignage de vive reconnais-
sance.*

A LA MÉMOIRE DE MA SŒUR

A MES PARENTS

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DU PARADICHLOROBENZÈNE ET SES APPLICATIONS

INTRODUCTION

Les premières recherches relatives à l'action du chlore sur le benzène sont dues à Mitscherlich, en 1833 (1), et à Péligot (2). Ils constatèrent la formation d'un produit chloré en faisant agir le chlore sur le benzène à la lumière solaire.

Laurent (3) reprit ces expériences, mais ses recherches ne firent guère que confirmer celles qui avaient été faites auparavant.

Riche (4), en 1861, obtint un produit cristallisé en aiguilles et facilement attaquant par l'acide nitrique concentré.

C'est seulement en 1862 que Muller (5) sépare un dichlorobenzène, et donne deux procédés pour l'obtention des dérivés chlorés du benzène :

1. *Ann. de Poggendorf*, p. 27, 1833.
2. *Ann. Ch. Physique*, t. 56, p. 59, 1834.
3. *Ann. Ch. Physique*, t. 63, p. 41, 1836.
4. *C. R. Acad. Sciences*, t. 53, p. 586, 1861.
5. *Zeitschrift für chemie*, p. 99, 1862 : *Jahresbericht über die Fort. der chemie*, p. 415 ; 1862 et p. 524, 1864.

1^o Action du chlore sur le benzène, en présence de l'iode ;

2^o Action chlorurante du pentachlorure d'antimoine.

Cette dernière réaction est plus vive, et on obtient des composés plus riches en chlore. Muller isole ainsi, par distillation fractionnée, le paradichlorobenzène à un degré de pureté très avancé.

En 1865, Jungfleisch (1) entreprend, d'après les méthodes préconisées par Muller, la préparation et la séparation d'un très grand nombre de dérivés chlorés du benzène.

Nous nous occuperons seulement de ce qui concerne le paradichlorobenzène. Jungfleisch prépare ce produit à l'état de pureté et étudie ses principales propriétés (2).

Pour la chloruration du benzène, Aronheim (3) emploie le chlorure de molybdène. Il recommande cette méthode, car, dans ce cas, les produits secondaires de la réaction sont plus faciles à éliminer que ceux qui prennent naissance lorsqu'on utilise l'iode comme catalyseur.

Beilstein (4) isole le paradichlorobenzène par l'action du pentachlorure de phosphore sur le monochlorophénol.

1. *Bull. Soc. Chim. Paris* (4), p. 241, 1865.

2. *Ann. Ch. Physique*, (4), p. 188, 1868.

3. *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, t. 8, p. 1.400, 1875.

4. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 176, p. 32, 1875 et t. 182, p. 97, 1876.

Mouneyrat et Pouret (1) obtiennent le paradichlorobenzène par l'action du chlore sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium à la température de 60°.

Pour préparer les trois dichlorobenzènes isomères, Cohen et Hartley font réagir le chlore sur le monochlorobenzène en présence d'amalgame d'aluminium (2).

Le paradichlorobenzène se produit aussi, ainsi que le mentionne Thomas (3), par chloruration, au moyen du chlorure ferrique, du benzène à sa température d'ébullition.

Dodd (4) donne un procédé de séparation du paradichlorobenzène, de son mélange avec l'isomère ortho, reposant sur le fait que ce dernier seul réagit à chaud, en présence de chlorure d'aluminium, sur l'anhydride phtalique. Après refroidissement, le mélange est versé dans l'eau alcalinisée, l'isomère ortho est transformé en sel alcalin soluble de l'acide benzoylbenzoïque : $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^6H^4CO^2H$, et le paradichlorobenzène précipite.

Le produit pur est cristallisé en prismes monocliniques incolores. Les cristaux se troublent à l'air et se déforment sous la pression des doigts.

Cloizeaux (5) a fait l'étude cristallographique de ce composé, qui est constitué par des prismes rhom-

1. *C. R. Acad. Sciences*, t. 127, p. 1.026, 1898.

2. *Jour. of. the Chem. Soc. London*, t. 87, p. 1362, 1905.

3. *C. R. Acad. Sciences*, t. 126, p. 1.212, 1898.

4. *E. P.*, n° 204.528, 29 sept. 1923.

5. *Ann. Ch. Physique*, (4), t. 15, p. 255, 1868.

boidaux obliques dont l'angle d'inclinaison est de 46°30.

Plus tard, Wallerant (1) a établi que le paradichlorobenzène est trimorphe sous la pression atmosphérique, les trois formes sont biaxes, monocliniques, le plan des axes optiques coïncidant avec le plan de symétrie.

Le point de fusion du paradichlorobenzène est de 53° d'après Jungfleisch (2), Beilstein (3), Thomas (4) et Schmidt (5), alors que Muller (6) et Kuster (7) indiquent 52°.

Le produit pur distille à 171°, d'après Jungfleisch; Muller, Thomas et Seyewetz (8) donnent un point d'ébullition un peu supérieur, et égal à 172°.

Jungfleisch a étudié la densité de ce composé à différentes températures :

Densité à l'état solide 20°.....	1,4581
Densité au point de fusion 53°.....	1,25
Densité à l'état de vapeur 63°.....	1,2410
Densité à l'état de vapeur 93°.....	1,2062
Densité à l'état de vapeur 161°.....	1,1366
Densité au point d'ébullition 171°.....	1,123

Le paradichlorobenzène est insoluble dans l'eau. L'alcool le dissout peu à froid, et abondamment à

1. *C. R. Acad. Sciences*, t. 158, p. 385, 1914.
2. *Ann. Ch. Physique*, (4), t. 15, p. 252, 1868.
3. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 176, p. 32, 1875.
4. *C. R. Acad. Sciences*, t. 126, p. 1212, 1898.
5. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 387, p. 164, 1912.
6. *Jahresbericht über die For der Chemie*, p. 524, 1864.
7. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. 50, p. 66, 1905.
8. *C. R. Acad. Sciences*, t. 136, p. 242, 1903.

chaud ; il est également soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Dans ces dernières années, l'attention des auteurs s'est surtout portée sur le pouvoir insecticide de ce produit, qui est appelé, de ce fait, à rendre de grands services.

Dans notre travail, nous avons examiné la pureté du paradichlorobenzène commercial, et nous avons précisé les constantes physiques de ce produit.

Nous avons étudié, en outre, les mélanges du paradichlorobenzène avec un certain nombre de composés organiques possédant les fonctions les plus diverses, et établi leurs courbes de fusibilité.

Nous avons, de plus, déterminé la vitesse de volatilisation du paradichlorobenzène à la température ordinaire, par abandon à l'air et sous l'influence d'un courant d'air.

L'ensemble de ces recherches fait l'objet des trois chapitres suivants :

1° Recherche sur la pureté du paradichlorobenzène commercial.

- a) Détermination du point de fusion ;*
- b) Détermination du point d'ébullition ;*
- c) Dosage du chlore ;*
- d) Solubilité.*

2° Etude de mélanges à base de paradichlorobenzène.

Détermination des courbes de fusibilité.

3° Vitesse de volatilisation du paradichlorobenzène. Applications.

Avant de commencer l'exposé de notre étude, nous prions M. le Professeur Lebeau d'agréer l'expression de nos sentiments les plus respectueux et reconnaissants, ainsi que le témoignage de notre profonde gratitude, pour avoir bien voulu nous accepter dans son laboratoire, et nous indiquer ce sujet de recherches.

Nous remercions vivement M. le Professeur Damiens et M. le Professeur agrégé Fabre, qui nous font l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Nos remerciements s'adressent également à M. Courtois, pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués durant le cours de notre travail.

Nous exprimons en même temps toute notre reconnaissance à nos premiers Maîtres, aux Professeurs de la Faculté de Pharmacie de Bucarest.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHES SUR LA PURETÉ DU PARADICHLOROBENZÈNE COMMERCIAL

Pour nous rendre compte de l'état de pureté du paradichlorobenzène commercial, nous avons entrepris un certain nombre d'essais, à savoir :

1° Détermination du point de fusion et courbe de fusibilité ;

2° Détermination du point d'ébullition ;

3° Dosage de chlore dans le produit commercial et les portions provenant de la distillation fractionnée.

1° Point de fusion et courbe de fusibilité.

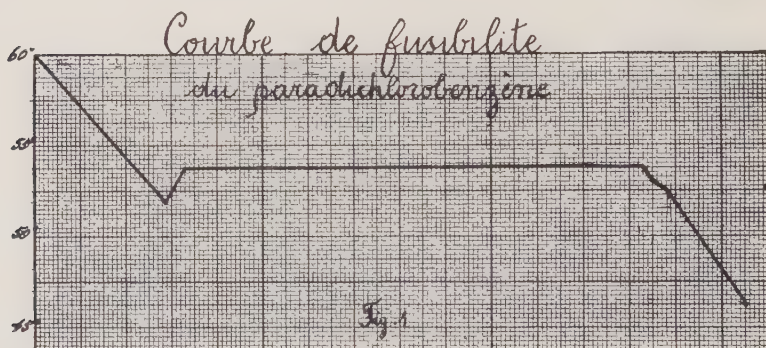
Le point de fusion est un des caractères les plus spécifiques de la pureté d'un corps.

Pour effectuer cette détermination, nous utilisons comme appareil un tube à essais, dont le diamètre est de 20 mm. et la hauteur de 20 cm. Celui-ci plonge dans un verre de Bohême rempli d'eau, et d'une capacité de 750 cm³.

On prend 20 gr. de produit qui, fondus, occu-

pent environ la moitié de la capacité du tube laboratoire. Le thermomètre à mercure employé est gradué en degrés de 0° à 160° , et permet d'apprécier le cinquième de degré ; il a été vérifié par comparaison avec un thermomètre étalon de Baudin. Son réservoir, de petite capacité, a une hauteur de 1 cm.

On chauffe lentement le bain d'eau et, lorsque le produit est entièrement fondu et que la température atteinte est de 55° , on abandonne le tout au



refroidissement. On note, minute par minute, la température, en agitant constamment à l'aide du thermomètre. La durée de solidification totale du produit fondu est d'environ une heure. La vitesse de refroidissement du bain s'effectue lentement, et d'une façon très régulière.

Tout d'abord, on obtient un abaissement de température jusqu'à $51^{\circ} 5$, puis un réchauffement dû à la surfusion du produit ; la colonne thermométrique se fixe alors d'une manière constante jusqu'à la solidification totale à la température de 53° .

Nous donnons ci-dessus la courbe de fusibilité du paradichlorobenzène commercial.

Plusieurs déterminations identiques, effectuées sur des produits différents, ont fourni des résultats analogues.

Les échantillons des produits commerciaux examinés présentent donc bien un même point de fusion que nous avons trouvé égal à $53^{\circ} \pm 0,2$. Ce chiffre est identique à celui donné par Jungfleisch, Beilstein, Thomas et Schmidt, et diffère de 1° en plus de celui indiqué par Müller et par Kuster.

2° Point d'ébullition.

L'appareil employé pour cette détermination se compose d'un ballon de verre pyrex, de 250 cm^3 muni d'une tubulure latérale qui est reliée à un tube en entonnoir servant de réfrigérant, et aboutissant au flacon collecteur. Le bouchon du ballon est percé d'un trou, donnant passage à la tige d'un thermomètre; celui-ci est gradué en degrés de 0° à 250° , et permet d'apprécier le quart de degré. Il a été vérifié par comparaison à un thermomètre étalon de Baudin.

On chauffe le ballon contenant le produit : les vapeurs s'élèvent dans le col et commencent par se condenser sur les parois. La colonne mercurielle monte et se fixe à $171^{\circ}5$, dès le début de la distillation ; elle reste constante durant toute l'opération. La température, après correction de la colonne émergente, est de 172° .

Nous avons effectué la purification sur plusieurs échantillons de paradichlorobenzène, et dans tous les cas nous avons observé la même température de distillation.

Cependant, en vue de vérifier par analyse chimique la pureté des paradichlorobenzènes examinés, nous avons séparé ceux-ci en trois fractions, de manière à effectuer sur chacune d'elles un dosage de chlore.

Les poids des portions recueillies sont indiqués ci-après :

	1 ^{re} éch.	2 ^e éch.	3 ^e éch.
Prise d'essai	150 gr.	150 gr.	150 gr.
Fraction de tête	12 gr.	9 gr.	11 gr.
Cœur de la distillation	122 gr.	127 gr.	128 gr.
Résidu de la distillation	15 gr.	12 gr.	10 gr.
Total	149 gr.	148 gr.	149 gr.

La détermination du point d'ébullition des paradichlorobenzènes commerciaux tend donc à prouver que ces produits peuvent être considérés comme ayant un grand degré de pureté.

Nous avons donc établi que leur point d'ébullition est de $172^{\circ} \pm 0^{\circ},2$, chiffre identique à celui trouvé par Müller, Thomas et Seyewetz, et supérieur de 1° à celui mentionné par Jungfleisch.

3^o Dosage du chlore.

De nombreux auteurs se sont occupés de l'analyse du paradichlorobenzène, en particulier du dosage du chlore.

Jungfleisch (1) a trouvé, pour ce composé, une teneur en chlore égale à 48,30 %, mais dans l'important mémoire consacré à l'étude de ce produit il n'y a aucune indication sur le procédé utilisé pour doser l'élément halogéné.

Une nouvelle méthode permettant le dosage des halogènes dans les composés organiques, par hydrogénation en présence d'ammoniaque, a été indiquée par Meulen (2). Appliquée par cet auteur à l'analyse du paradichlorobenzène, elle lui a donné des résultats très voisins des pourcentages théoriques.

Récemment, François (3) a signalé un procédé très simple d'identification du chlore dans le parachlorobenzène. Il utilise le fait que ce produit donne avec le camphre un mélange liquide. Ce dernier est enflammé à l'aide d'une mèche d'amiante et l'acide chlorhydrique, qui prend naissance pendant la combustion, est recueilli sur la paroi humide d'un grand verre à expériences retourné au-dessus de la flamme. On rince plusieurs fois le récipient et on obtient une solution qui, filtrée pour séparer le noir de fumée formé, précipite en blanc par l'azotate d'argent.

Nous avons essayé, comme procédé de dosage du chlore dans le paradichlorobenzène, la méthode qui a été préconisée par Baubigny et Chavanne (4), et

1. *Ann. Ch. Physique* (4), t. 15, p. 252, 1868.

2. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 42, p. 1093, 1923.

3. *Journ. Pharm. et de Chimie* (8), t. 5, p. 425, 1927.

4. *C. R. Acad. Sciences*, t. 127, p. 1219, 1898. *Bull. Soc. Chim de France*, t. 29, p. 627 et 817, 1903.

qui permet souvent le dosage exact des halogènes dans les composés organiques.

Le mode opératoire suivi est décrit ci-après :

L'appareil de Baubigny et Chavanne se compose d'un ballon de 250 cm³ à long col fermé par un bouchon rodé qui, d'une part, est soudé à un barboteur à boules semblable à celui de Liebig, et, d'autre part, est traversé par un long tube coudé à angle droit dont l'une des extrémités plonge au fond du récipient, l'autre est ouverte à l'air et susceptible d'être fermée au cours de l'opération.

Dans le ballon on introduit un mélange oxydant, constitué par 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° B et 5 gr. de bichromate de potassium ; on verse, dans le barboteur, 10 cm³ d'une solution renfermant 2 % de OHNa et 15 % de sulfite de sodium cristallisé exempt de chlore.

Une prise d'essai de 20-50 cgr. environ de para-dichlorobenzène est pesée dans un petit tube de verre et projetée rapidement dans le ballon qui est obturé hermétiquement, au moyen du bouchon rodé humecté d'une goutte d'acide sulfurique.

On chauffe alors graduellement la masse, de façon que la destruction de la matière organique s'effectue lentement. Pour cela, le mélange oxydant est porté peu à peu vers 130° et maintenu à cette température pendant toute la durée de l'opération, qui doit être d'une heure environ.

L'acide carbonique, qui prend naissance en même temps que le chlore au cours de la réaction d'oxy-

dation, entraîne l'halogène qui est retenu complètement dans la solution alcaline de sulfite de sodium. Pour éliminer les dernières traces de chlore restant dans le ballon, on relie le tube coudé de l'appareil de Baubigny à un générateur d'anhydride carbonique et on fait passer à la fin de la réaction un courant lent de ce dernier gaz. Le chlore est alors entièrement fixé, à l'état de chlorure, dans le barboteur renfermant la solution de sulfite de sodium. Pour effectuer son dosage, on verse le contenu de ce récipient dans un vase à précipitation chaude, et on le rince à plusieurs reprises à l'eau distillée, de façon que le lavage soit complet. On ajoute ensuite un excès d'azotate d'argent, puis de l'acide azotique pur, et on porte à l'ébullition, afin de décomposer le carbonate et le sulfite d'argent, tout en rassemblant le chlorure d'argent formé. Le précipité est jeté sur filtre, parfaitement lavé à l'eau distillée, séché et pesé en suivant les techniques habituelles de l'analyse gravimétrique.

L'application de ce procédé de dosage du chlore au paradichlorobenzène commercial, ainsi qu'à des portions résultant de sa distillation fractionnée en vue de le purifier, a conduit pour ceux ci aux résultats qui sont rassemblés dans le tableau ci-après.

On peut déduire de l'examen de ce tableau que le procédé de Baubigny permet un dosage exact du chlore dans le paradichlorobenzène.

En outre, les teneurs en chlore trouvées dans les différentes portions isolées sont identiques entre

	Prise d'essai de p. C ⁶ H ⁴ Cl ² —	ClAg pesé —	Cl % trouvé —	Cl % calculé —
Produit commercial brut	0,1447	0,2818	48,15	48,25
	0,1543	0,2998	48,02	—
Fraction de tête	0,1733	0,3366	48	—
	0,5178	1,0058	48,08	—
Cœur de la distillation	0,1243	0,2430	48,10	—
	0,2311	0,4502	48,16	—
Résidu de la distillation	0,5061	0,9812	47,95	—
	0,2420	0,4704	48,05	—

elles et avec celles du produit initial, ce qui confirme que le produit commercial est vraiment constitué par un corps parfaitement pur.

Solubilité du paradichlorobenzène pur.

La solubilité de ce dérivé n'a pas été étudiée méthodiquement jusqu'à présent.

Pour effectuer nos essais, nous avons utilisé un produit rectifié passant rigoureusement à 172°.

Nous avons déterminé la solubilité dans les liquides organiques suivants : alcool méthylique, alcool éthylique, acide acétique, chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, acétone et benzine.

Préalablement, nous avons vérifié le degré de pureté de chacun de ceux-ci, en les soumettant à une distillation fractionnée et en gardant, pour nos expériences, le cœur de la distillation.

Solubilité à la température ordinaire.

Mode opératoire : Pour déterminer la solubilité à la température du laboratoire, nous avons opéré de

la manière suivante : nous avons introduit un excès de paradichlorobenzène dans des flacons de 250 cm³ contenant une certaine quantité de dissolvant, et nous avons soumis ceux-ci à une agitation mécanique continue, et suffisamment prolongée pour obtenir une solution saturée.

On prélève de 2 à 5 cm³ de cette solution dans un cristalliseur taré, on détermine le poids de cette prise d'essai, et on abandonne à l'évaporation, afin de volatiliser la presque totalité du liquide. On pèse alors à des intervalles de temps de 5 minutes, jusqu'à ce que l'on observe entre deux pesées successives une perte de poids constante. Dans ce cas, on peut admettre que tout le dissolvant est évaporé, et que la diminution de poids constatée correspond à la volatilisation du paradichlorobenzène lui-même.

De ce fait, les pesées effectuées comportent une légère cause d'erreur, et celle-ci est d'autant plus importante que le temps nécessaire à l'élimination complète du liquide est plus grand.

Pour déterminer l'ordre de grandeur dû à la volatilisation du paradichlorobenzène, au cours de l'évaporation de ces dissolvants, nous avons préparé avec chacun d'eux des solutions de concentrations connues, voisines de celles réalisées dans nos essais, et observé dans chaque cas la perte de poids en paradichlorobenzène.

En opérant ainsi, nous avons trouvé, pour chacun des liquides organiques essayés, les solubilités

suivantes exprimées en grammes pour 100 gr. de solution. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après :

Dissolvant	Température	Solubilité trouvée % de solution	Erreur par défaut due à la volatilisation du p. C ⁶ H ⁴ Cl ²	Solubilité corrigée % de solution
Alcool méthylique.....	19°	8,99	0,59	9,58
Alcool éthylique.....	18°	15,21	1,37	16,58
Acide acétique.....	19°	26,30	1,70	28,00
Chloroforme.....	18°	56,58	0,87	57,40
Tétrachlorure de carbone..	20°	45,76	2,54	48,30
Ether.....	19°	58,69	1,11	59,80
Acétone.....	19°	60,20	1,80	62,00
Benzine.....	19°	63,36	2,34	65,70

Nous exprimons, en outre, la solubilité du paradichlorobenzène en grammes pour 100 gr. de dissolvant, et nous donnons le poids en grammes de chacun des dissolvants nécessaire pour dissoudre un gramme de paradichlorobenzène :

Dissolvant	Température	Solubilité trouvée % de dissolvant	Poids en gr. de dissolvant pour dissoudre 1 gr. de p. C ⁶ H ⁴ Cl ²
Alcool méthylique.....	19°	10,60	9,38
Alcool éthylique.....	18°	19,90	5,02
Acide acétique.....	19°	38,90	2,57
Chloroforme.....	18°	135	0,74
Tétrachlorure de carbone ...	20°	93,60	1,07
Ether.....	19°	148,80	0,67
Acétone.....	19°	163,20	0,61
Benzine.....	19°	191,60	0,52

La dernière colonne de ce tableau exprime la solubilité du paradichlorobenzène d'une façon conforme à celle adoptée dans la plupart des pharmacopées, et en particulier dans la pharmacopée française.

Solubilités à températures plus élevées.

Mode opératoire : La solubilité du paradichlorobenzène a des températures supérieures à celle du laboratoire, dans quelques dissolvants, à savoir : alcool éthylique et acide acétique, a été effectuée selon la technique suivante : Des quantités connues de paradichlorobenzène et de dissolvant sont introduites dans des tubes de verre d'un diamètre de 1 cm. environ, et d'une longueur de 30 cm. Ceux-ci sont scellés, plongés dans un bain d'eau que l'on chauffe graduellement, et agités sans cesse. Un thermomètre fixé le long des parois du tube permet de suivre l'échauffement à chaque instant. Au moment où le paradichlorobenzène entre complètement en dissolution, on note la température observée.

En faisant varier les proportions relatives du dérivé chloré et des dissolvants, on peut ainsi déterminer les courbes de solubilité du paradichlorobenzène jusqu'à la température du 53°, point auquel ce composé fond en donnant un liquide miscible en toutes proportions avec les dissolvants essayés.

Les solubilités en grammes trouvées ainsi pour 100 gr. de solution à différentes températures sont les suivantes :

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Température	Solubilité pour 100 gr. de solution
26°	25,5
31°	28,0
37°	30,5
43°	33,0
51°	35,5

ACIDE ACÉTIQUE.

27°	28,1
34°	30,6
40°	33,1
46°	35,6
53°	38,1

Ces données permettent d'établir les courbes de solubilité du paradichlorobenzène dans ces deux liquides, et on constate qu'elles sont constituées toutes deux par des droites sans aucune anomalie.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE QUELQUES MÉLANGES A BASE DE PARADICHLOROBENZÈNE

Plusieurs auteurs ont étudié les mélanges entre eux des dérivés paradihalogénés du benzène.

Küster et Würfel (1) ont déterminé les courbes de fusibilité des systèmes :

- 1° Paradichlorobenzène-paradibromobenzène.
- 2° Paradichlorobenzène-parachloromcbenzène.

et établi que ceux-ci présentent les caractères des solutions solides.

Plus tard, Nagornow (2) effectuant des recherches analogues sur les mélanges des dérivés chlorés et iodés du benzène, a montré que les systèmes :

- 1° Paradichlorobenzène-paradiiodobenzène.
- 2° Paradichlorobenzène-parachloroiodobenzène.

donnent tous deux des eutectiques : le premier fusible à 45°, et contenant 14 % de paradiiodobenzène, le deuxième fondant à 41° et correspondant à 50 % de chloroiodobenzène.

1. *Zeitschrift für Physikalische Chem.*, t. 50 et 51, p. 66 et 222, 1905.

2. *Zeitschrift für Physikalische Chem.*, t. 75, p. 578, 1910.

Nous avons étendu cette étude à différents mélanges du paradichlorobenzène avec divers composés organiques, particulièrement avec ceux qui sont susceptibles de fournir des résultats intéressants comme produits insecticides.

Les divers mélanges effectués avec des quantités rigoureusement déterminées des deux constituants, dont le poids est voisin de 20 gr., sont introduits en proportions choisies dans des tubes à essais d'un diamètre de 2 cm. et d'une longueur de 20 cm. Ceux-ci sont plongés dans un bain d'eau ou d'acide sulfurique, selon que la température de fusion des mélanges est plus ou moins élevée. Lorsque cette dernière est inférieure à celle du laboratoire, nous avons placé, dès le début de l'opération, le bain préalablement chauffé à une température légèrement supérieure à celle du point de fusion totale du mélange, dans un second récipient, fonctionnant comme thermostat, et maintenu à une température convenable au moyen d'eau glacée ou par addition de glace et de sel.

Pour chacun des mélanges, on établit, par un procédé identique à celui employé lors de l'étude du point de fusion du paradichlorobenzène, la courbe de refroidissement, et on détermine le point de solidification commençante et celui de solidification finissante. Ces données permettent alors de construire les courbes de fusibilité des différents mélanges du paradichlorobenzène avec les composés organiques utilisés. Ces derniers ont été,

tout d'abord, soumis à un examen en vue de nous rendre compte de leur état de pureté. A cet effet, nous avons établi leurs courbes de fusibilité et vérifié leurs points de fusion qui constituent avec celui du paradichlorobenzène les points extrêmes nécessaires à la construction des diagrammes de fusibilité.

Nous indiquons ci-après la liste des dérivés organiques qui ont retenu notre attention. Nous donnons en même temps, pour chacun d'eux, les points de fusion qui ont été trouvés dans nos essais, et qui sont en accord complet avec ceux inscrits à la pharmacopée française :

	Points de fusion
	—
Naphtaline.....	80°
Phénol.....	41°
Gaiacol.....	29°
Thymol.....	51°5
Hydroquinone.....	169°
Résorcine.....	110°
Pyrocatechine.....	104°
Naphtol α	96°
Naphtol β	123°
Acide benzoïque.....	121°
Acide salicylique.....	157°
Menthol.....	43°
Camphre.....	175°

L'application de la méthode thermique aux systèmes obtenus pour les mélanges binaires du paradichlorobenzène avec les composés organiques énumérés ci-dessus nous a conduit aux résultats dont

nous donnons plus loin le détail, et à la détermination des courbes de fusibilité dans lesquelles sont portées en ordonnées les températures de solidification commençante et finissante, et en abscisses les concentrations des constituants du système.

Système paradichlorobenzène-naphtaline.

La courbe de fusibilité des mélanges de paradichlorobenzène et de naphtaline est très régulière. Elle comporte un eutectique fusible à 30° , correspondant à une concentration en naphtaline de 35 %. La durée du palier eutectique est alors de 40 minutes (fig. 2).

Système paradichlorobenzène-phénol.

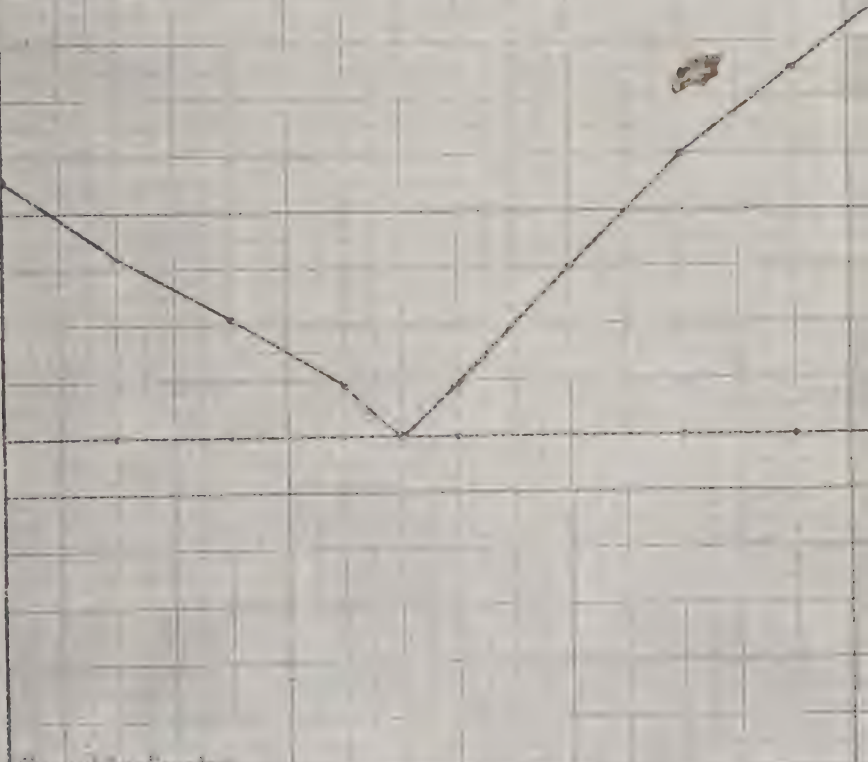
Pour les déterminations des courbes de ce système, les températures de solidification finissante étant voisines de celles du laboratoire, nous avons eu recours à l'emploi d'un second bain régulateur maintenu à la température constante de 15° par additions de petites quantités de glace. Le diagramme représentatif de ce système montre les caractères d'une solution solide (fig. 3).

Système paradichlorobenzène-gaïacol.

Les mélanges de paradichlorobenzène et de gaïacol sont complètement liquides à la température ordinaire. Pour leur étude, nous avons refroidi le

Systeme Paradichlorobenzene-Naphthalin

80
 70
 60
 50
 40
 30
 20
 10



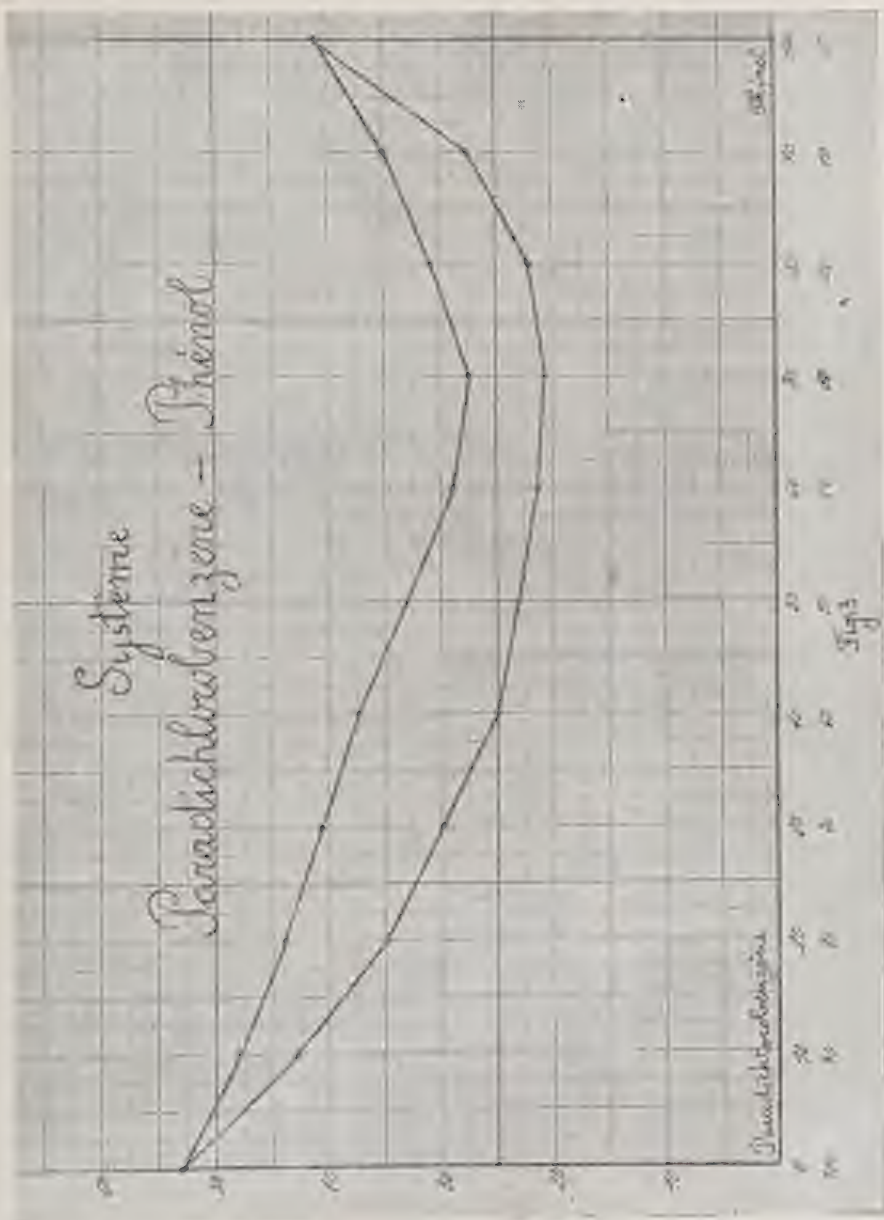
Paradichlorobenzene

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Fig. 2



Systeme Paraalkylbenzene - Phenol



Systeme Paradichlorobenzene - Liq. aol

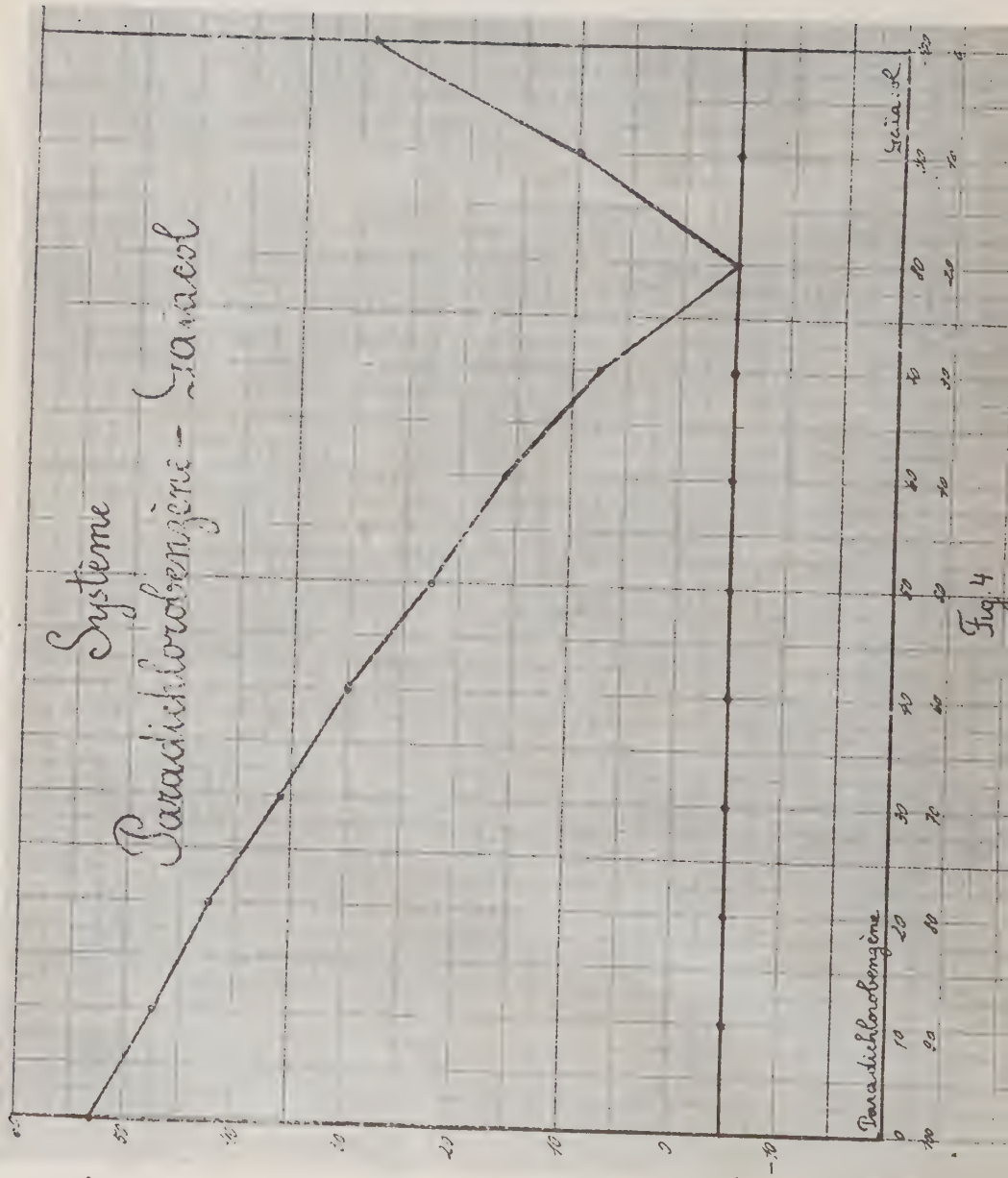
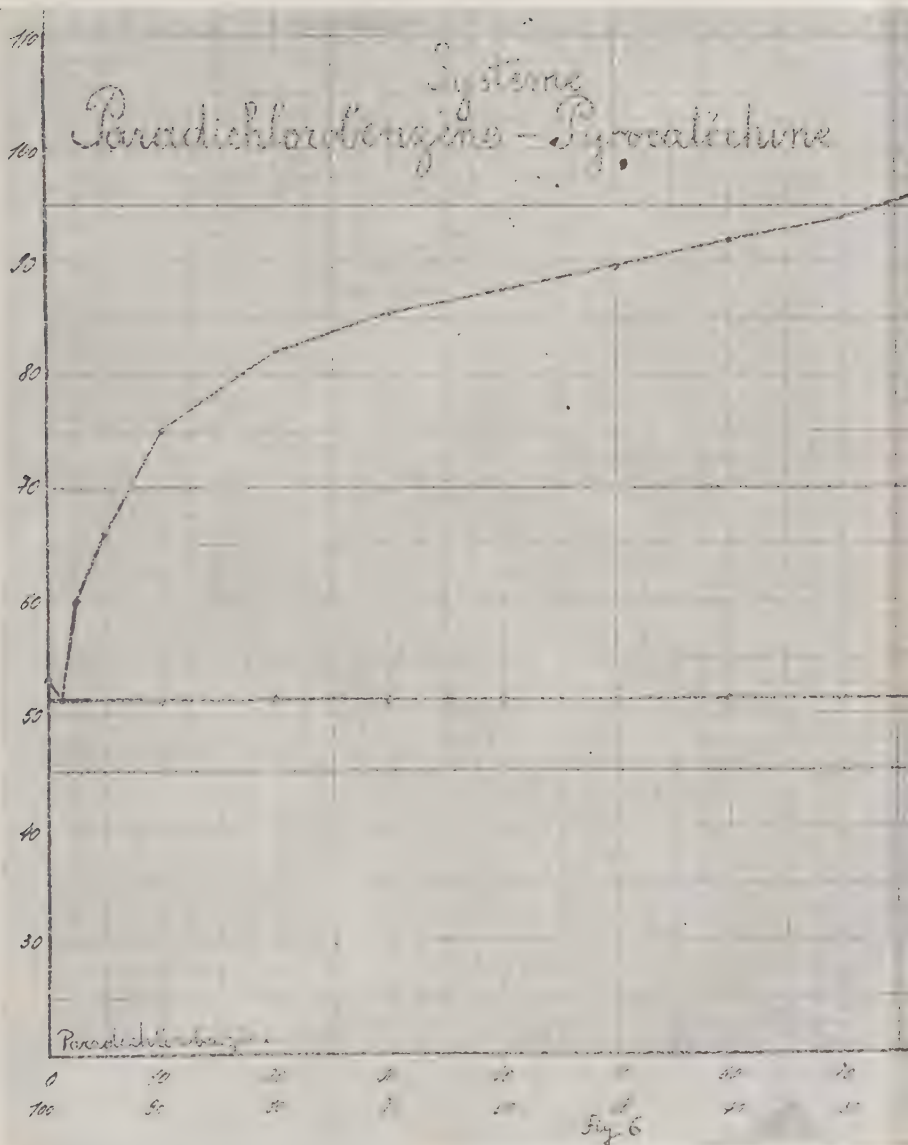
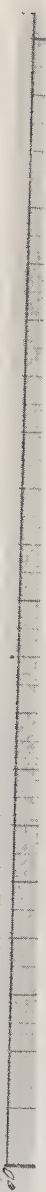


Fig. 4





bain régulateur à -10° au moyen de glace et de sel. C'est un système présentant un eutectique fusible à -5° , dont la composition en gaiacol est de 80 %. La durée du palier, dans les conditions expérimentales décrites, est de 15 minutes (fig. 4).

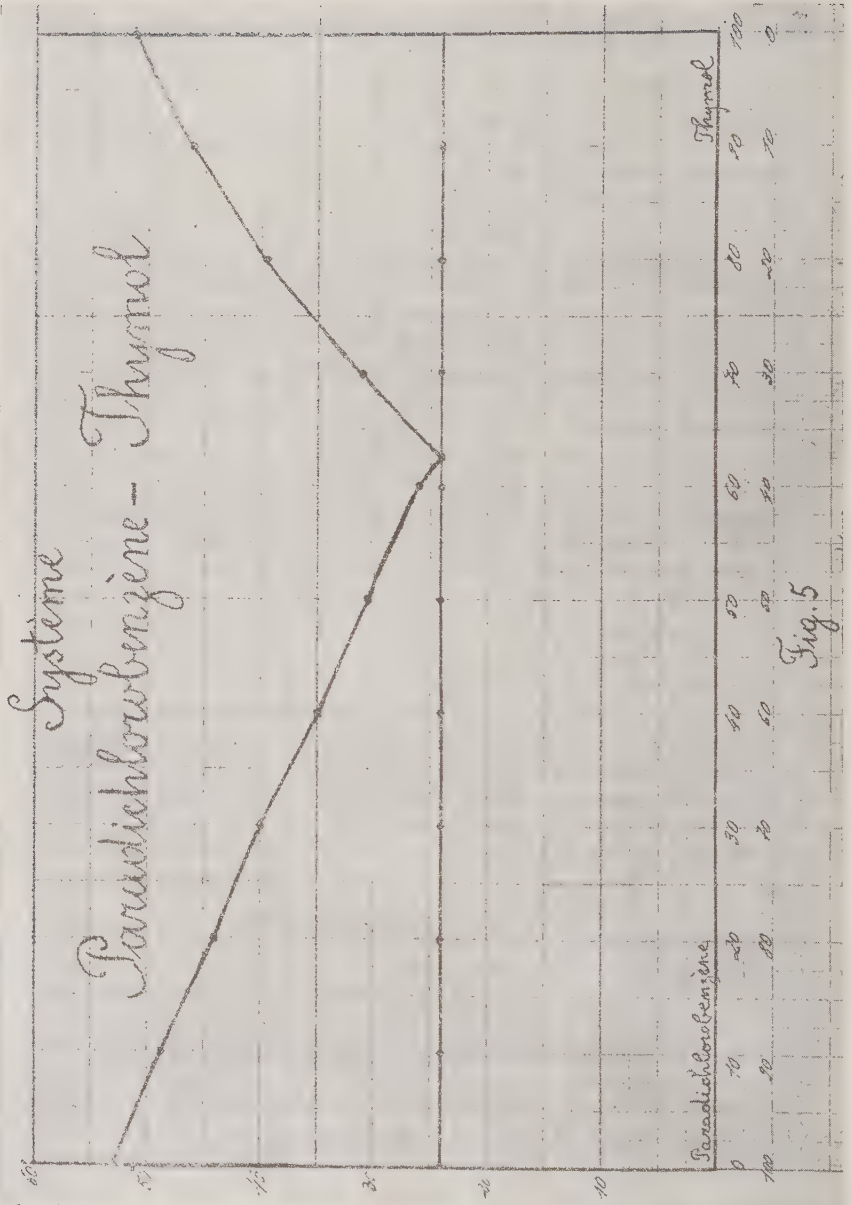
Système paradichlorobenzène-thymol.

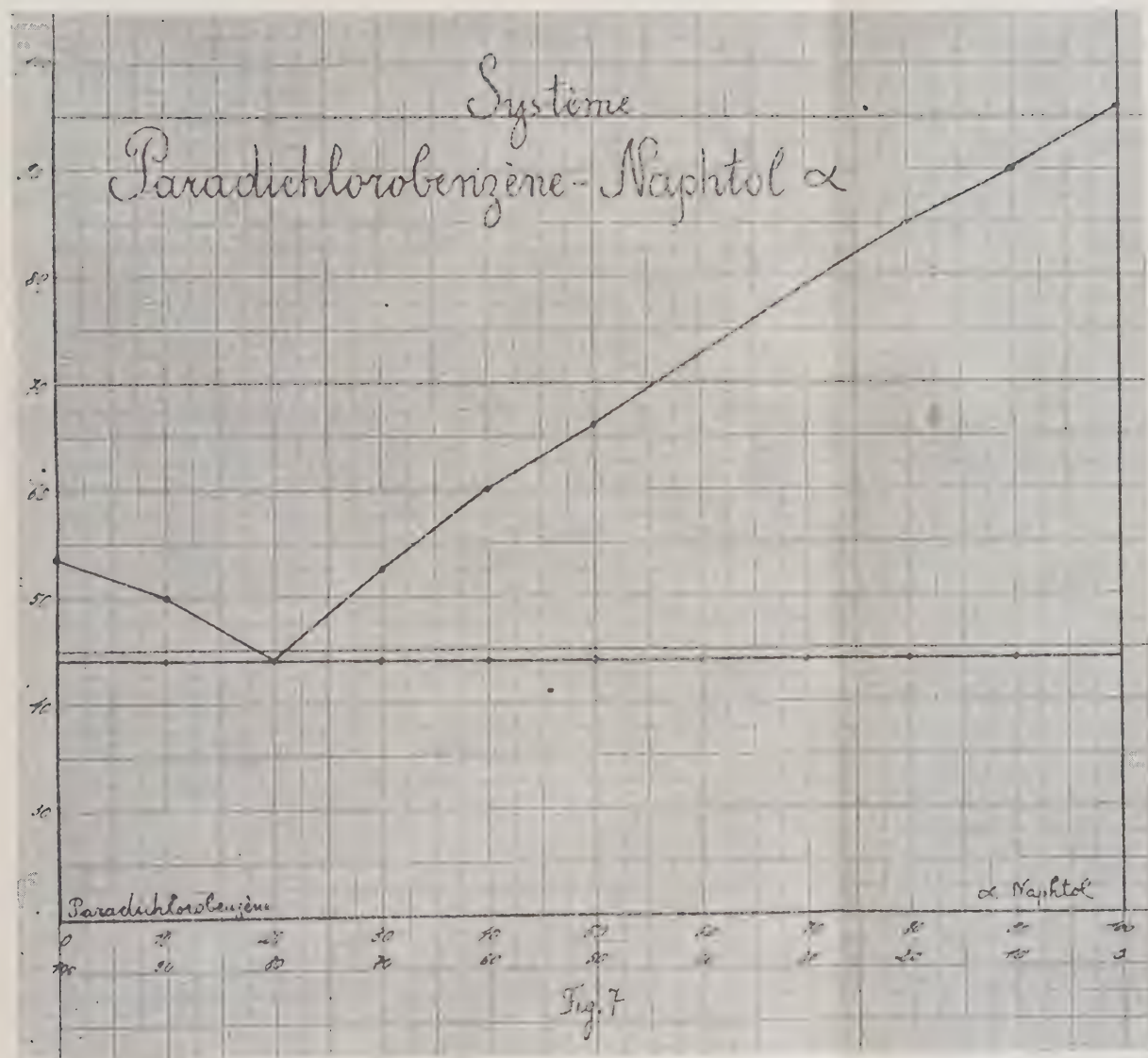
Le palier eutectique de ce système se produit à 24° pour une concentration de 62,5 % en thymol. La courbe de fusibilité est très régulière (fig. 5).

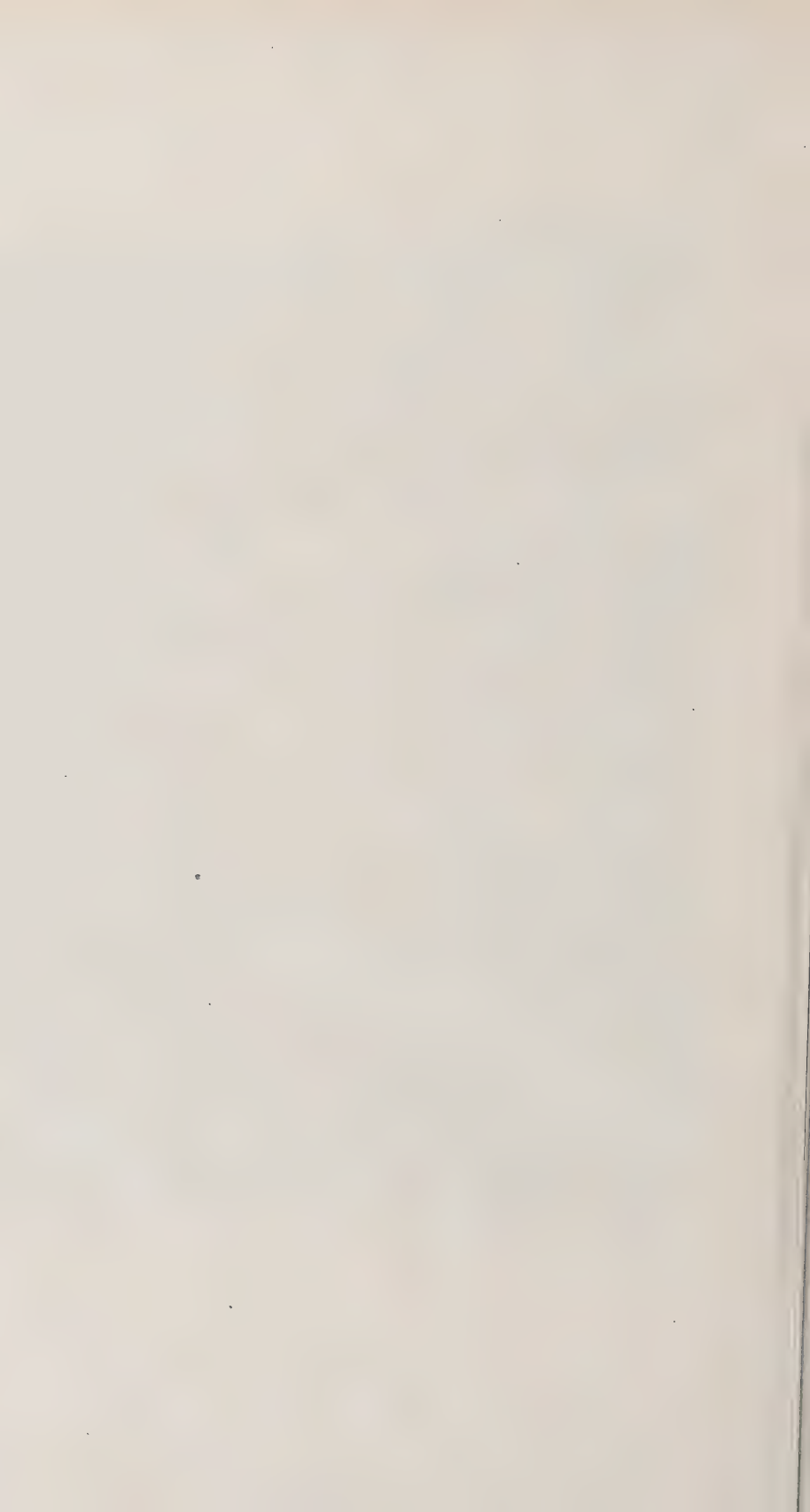
Système paradichlorobenzène-pyrocatechine.

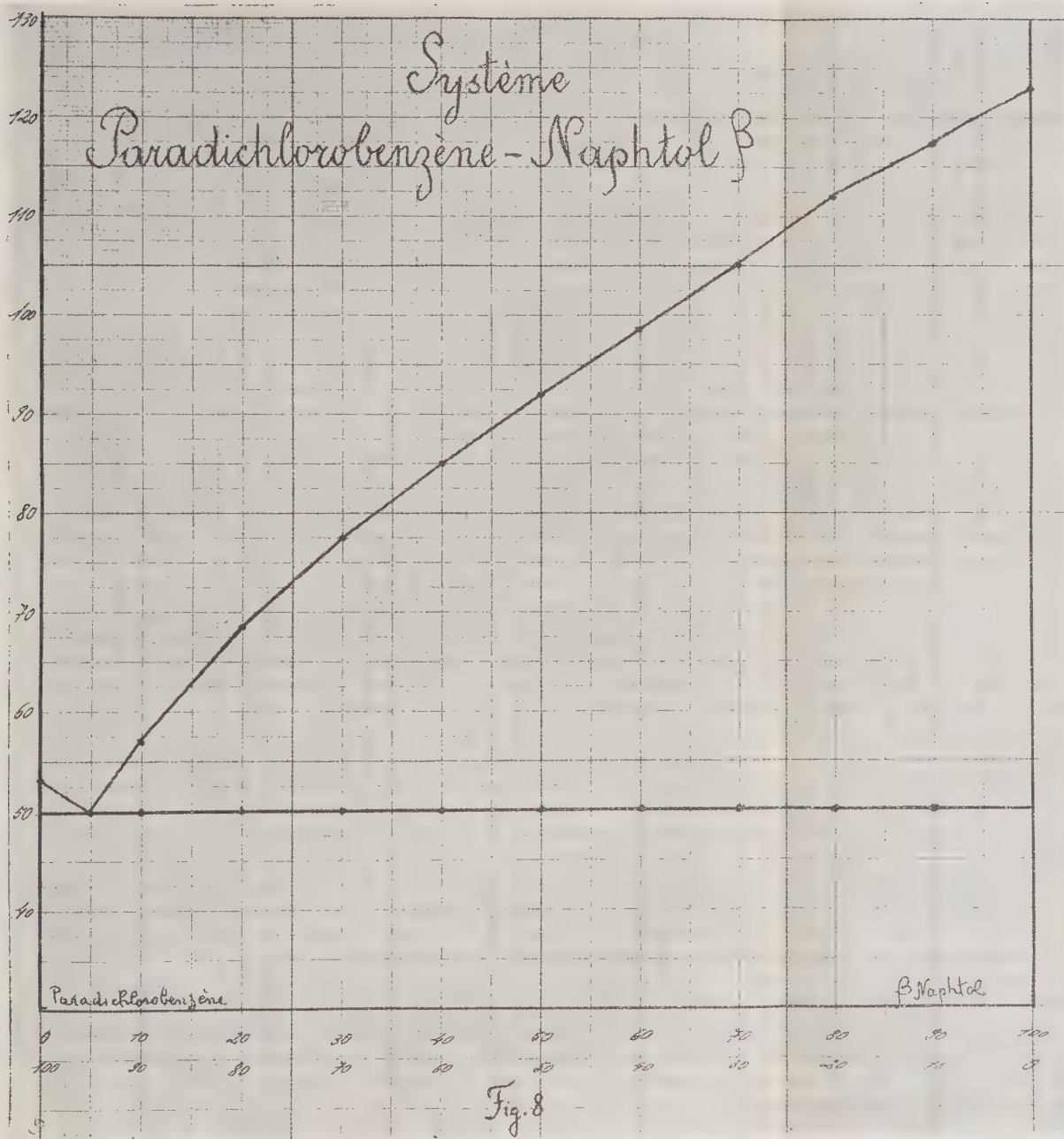
Nous avons étudié les trois diphénols isomères : l'hydroquinone, la résorcine et la pyrocatechine. Les deux premiers ne sont miscibles en aucune proportion au paradichlorobenzène ; ils se séparent tous deux en un liquide huileux qui se rassemble au fond du tube dans lequel on opère. Après la solidification, nous avons séparé cette couche inférieure, qui, traitée par le procédé de Baubigny et Chavanne, n'a permis de caractériser aucune trace de chlore en solution.

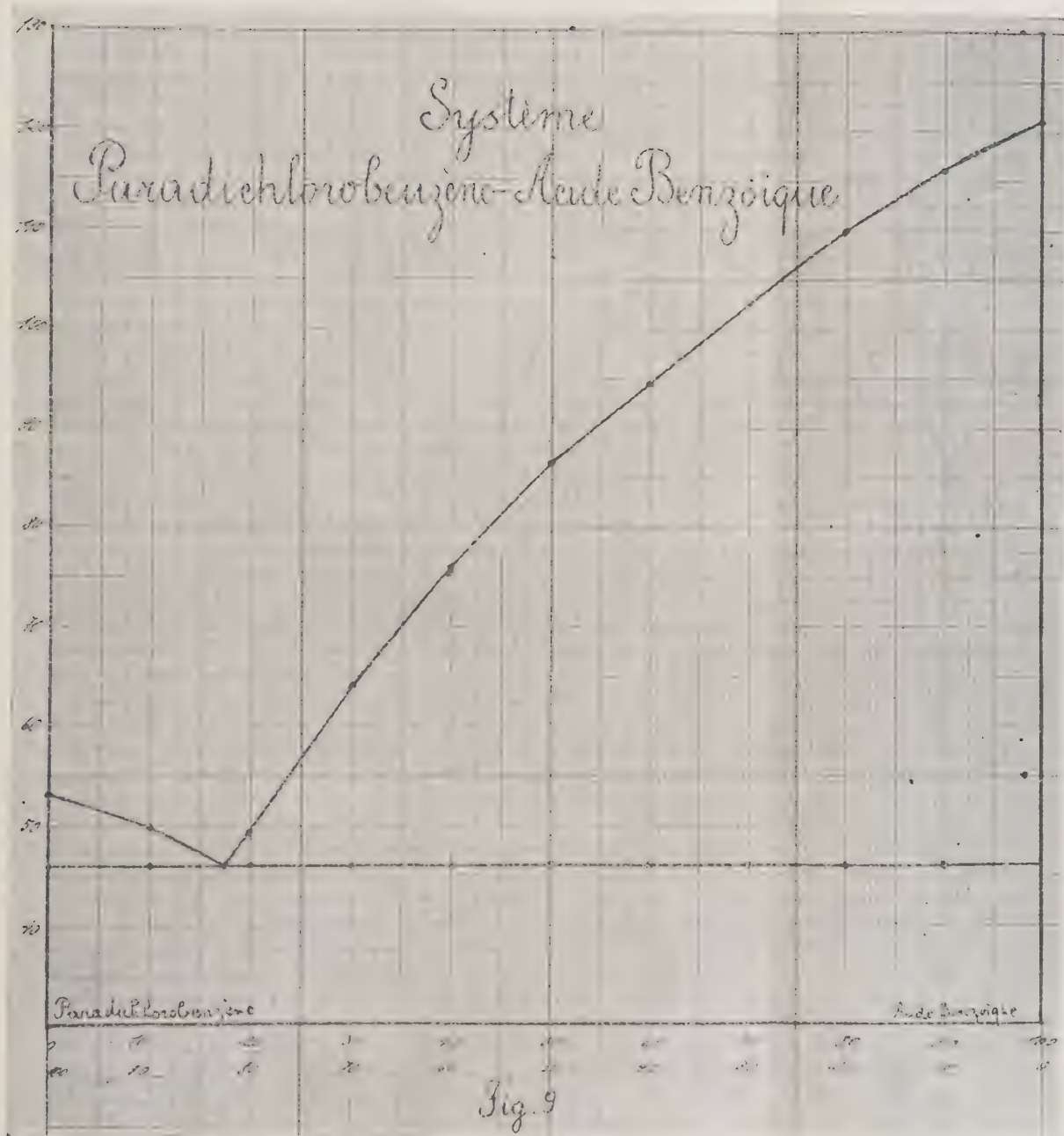
Au contraire, la pyrocatechine fournit avec le paradichlorobenzène des mélanges dont la courbe de fusibilité comporte un eutectique fondant à 52° , et correspondant à 2 % de pyrocatechine (fig. 6).











Système paradichlorobenzène naphtol α .

La courbe de fusibilité du paradichlorobenzène avec le naphtol α est très régulière, et a un point d'eutectie à 44° . La composition de l'eutectique est de 20 % en naphtol α (fig. 7).

Système paradichlorobenzène-naphtol β .

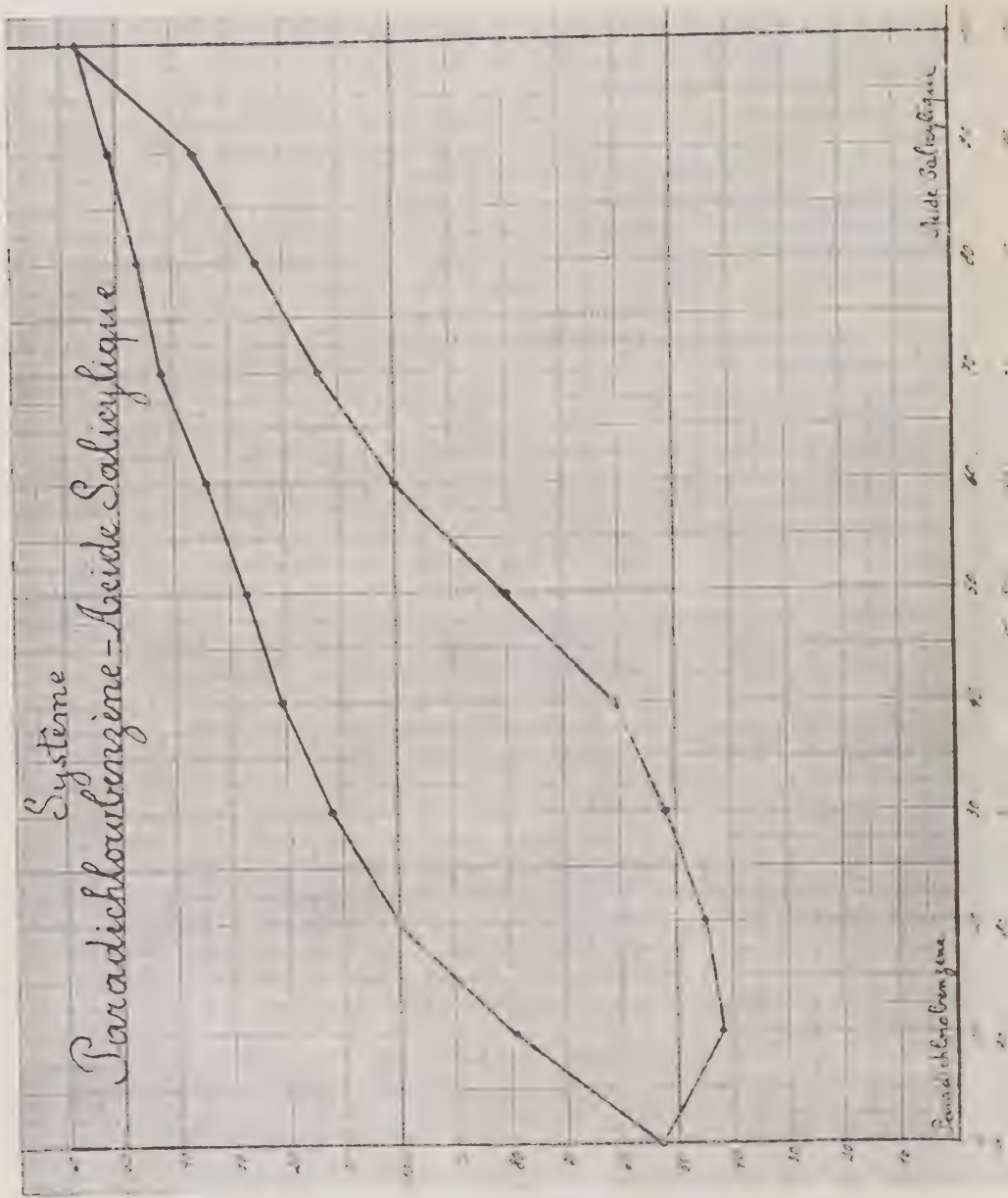
Le palier eutectique de ce système se produit à 50° pour une concentration de 5 % en naphtol β . Le graphique représentatif de ce système est donné par la fig. 8.

Système paradichlorobenzène-acide benzoïque.

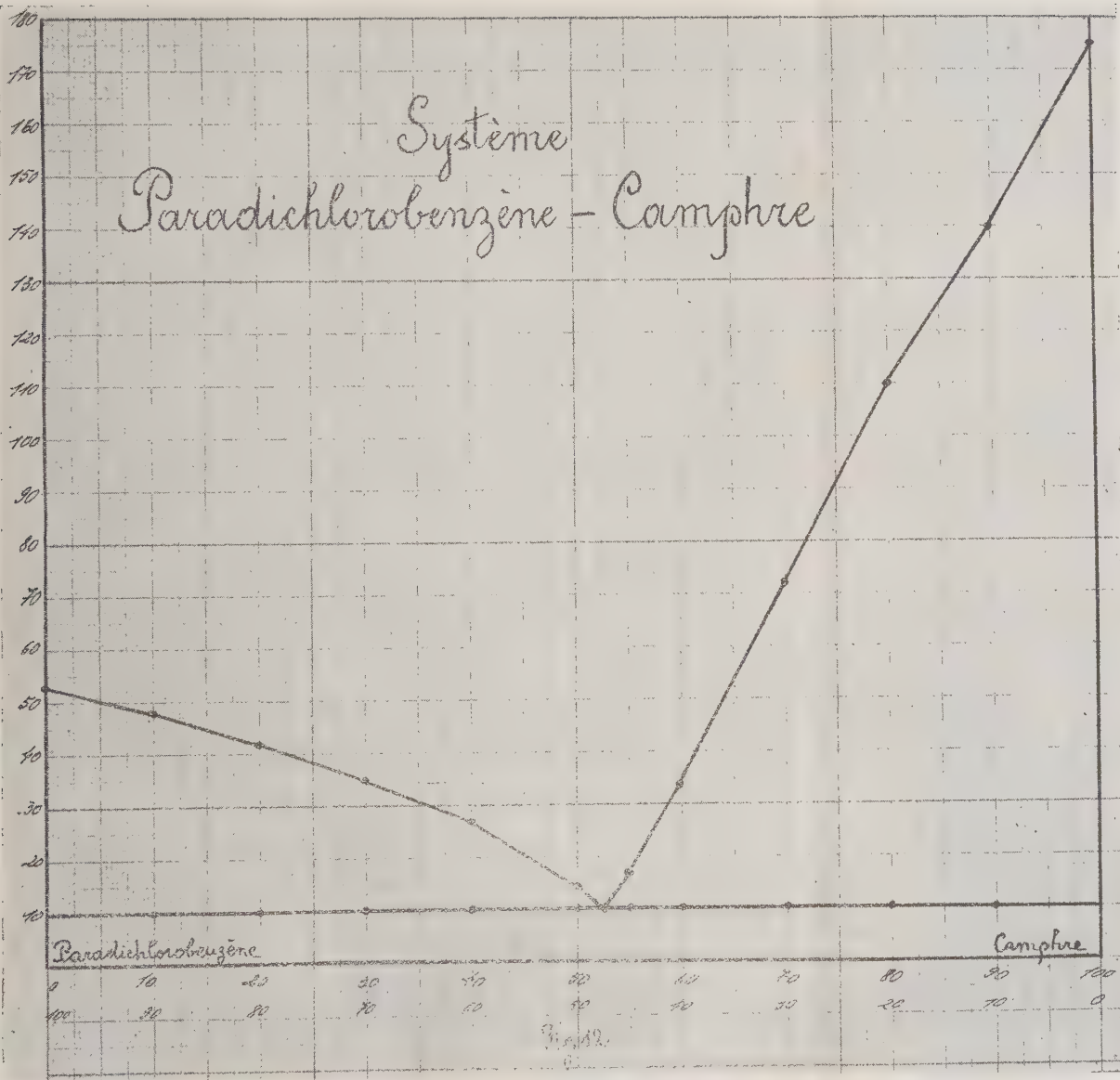
La courbe de fusibilité de ce système montre l'existence d'un eutectique fusible à 47° , et correspondant à 17,5 % d'acide benzoïque (fig. 9).

Système paradichlorobenzène-acide salicylique.

Le point de fusion très élevé (157°) de l'acide salicylique nous a imposé des précautions particulières ; nous devons en effet, vérifier la volatisation possible du paradichlorobenzène au cours des déterminations entreprises. Pour nous rendre compte de leur valeur, nous avons effectué des expériences de



Systeme Paradichlorobenzene - Camphre



contrôle sur des quantités connues de ces mélanges, et les avons pesées avant et après opération, en nous plaçant dans des conditions de chauffe et de durée comparables à celles réalisées dans nos essais. La perte de poids n'a été, en aucun cas, supérieure à 0,6 % et, dans ces conditions, le pourcentage des constituants n'a pas été sensiblement influencé.

La courbe de fusibilité déterminée pour ce système présente les caractères d'une solution solide. (fig. 10).

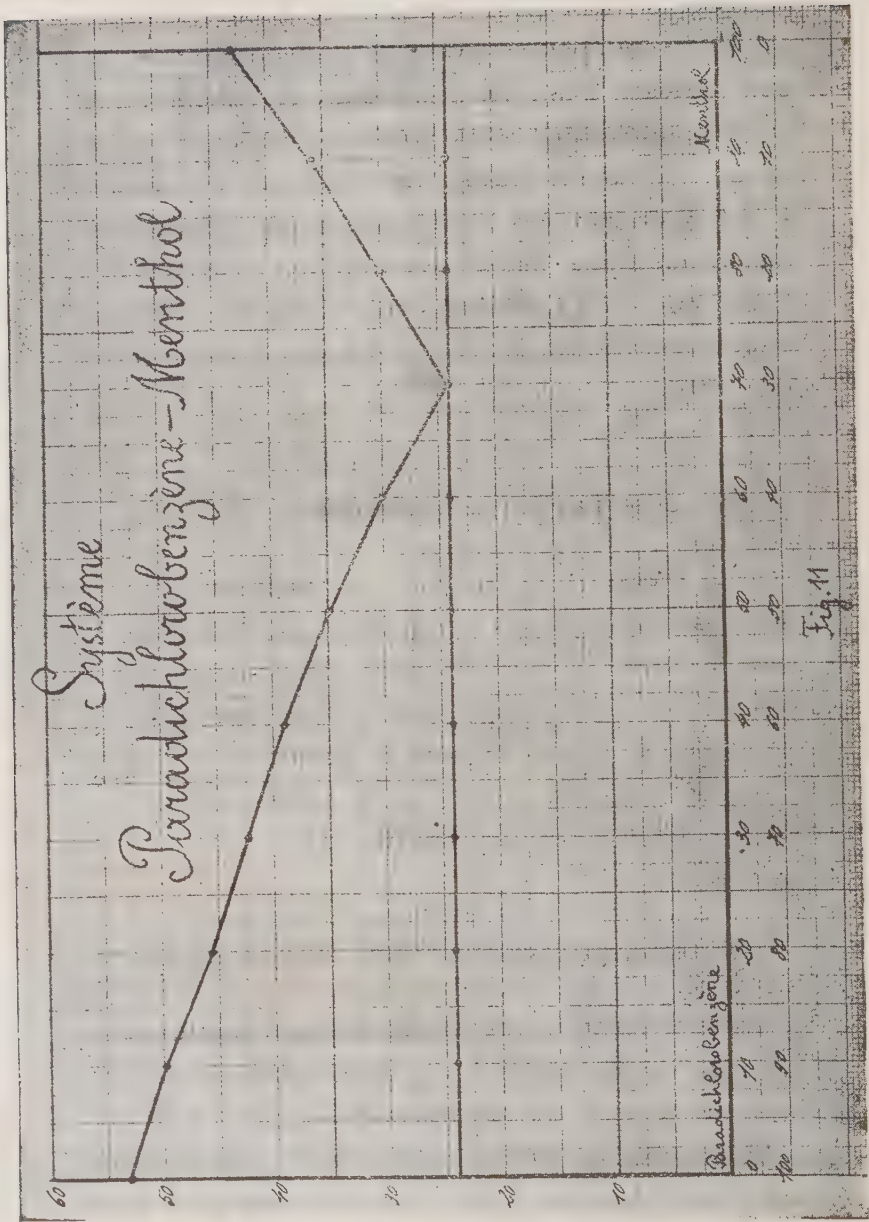
Système paradichlorobenzène-menthol.

Pour obtenir la courbe de fusibilité de ces mélanges, nous avons employé comme température initiale celle de 15°, réalisée dans un récipient rempli d'eau, et maintenue constante par addition, de temps à autre, de petites quantités de glace. L'eutectique fond à 24°, et il correspond à une teneur de 70 % en menthol (fig. 11).

Système paradichlorobenzène-camphre.

Les mélanges de ces composés étant liquides à la température ordinaire, nous avons abaissé celle du récipient à — 5° par un mélange de glace et de sel.

Ici encore, la courbe de fusibilité comporte un eutectique fondant à 10°, et renfermant 52,5 % de camphre (fig. 12).



L'ensemble des résultats fournis par l'application de la méthode thermique aux mélanges du paradichlorobenzène avec les composés organiques étudiés plus haut, peut être résumé dans le tableau suivant :

Système para- dichlorobenzène	Courbe de fusibilité	Point de fusion de l'eutec- tique	Composition du mélange à l'eutectique
Naphtaline	eutectique	30°	35,0 % naphtaline
Phénol	solution solide	—	—
Gaïacol	eutectique	5°	80,0 % gaïacol
Thymol	eutectique	24°	62,5 % thymol
Hydroquinone	non miscible	—	—
Résorcine	non miscible	—	—
Pyrocatéchine	eutectique	52°	2,0 % pyrocatéchine
Naphtol α	eutectique	44°	20,0 % naphtol α
Naphtol β	eutectique	50°	5,0 % naphtol β
Acide benzoïque	eutectique	47°	17,5 % acide benz.
Acide salicylique	solution solide	—	—
Menthol	eutectique	24°	70 % menthol
Camphre	eutectique	10°	52,5 % camphre

On voit que, dans aucun des systèmes examinés, nous n'avons pu mettre en évidence l'existence de combinaison définie.

CHAPITRE III

VITESSE DE VOLATILISATION DU PARADICHLOROBENZÈNE. APPLICATIONS

La toxicité du paradichlorobenzène vis-à-vis des insectes a conduit à utiliser ce produit comme moyen de destruction de certains parasites, sous différents noms déposés tels que : Mormitt, Chloryl, Globol, Paracide, P. D. B.

Konantz (1), en 1918, a mis en évidence le pouvoir insecticide de ce composé, et a préconisé son emploi contre les fourmis, les mites, les mouches et les punaises. Il croit possible de tuer la vermine des bois en utilisant ce produit dissous dans le tétrachlorure de carbone, de préférence à la benzène qui a l'inconvénient d'être très inflammable. Cet auteur suppose que ce dérivé, par ses propriétés antiseptiques, peut rendre service dans certaines affections de la peau.

Plus tard, Marchal (2) a entrepris des recherches en vue de déterminer l'action de cette substance

1. *Jour. Amer. Pharm. Assoc.*, t. 7, p. 341, 1918.

2. *C. R. Acad. Agriculture de France*, t. 11, p. 263, 1925 ;
t. 12, p. 330 ; 1926.

sur les parasites de la terre et sur les graines. Le paradichlorobenzène, utilisé à la dose de 100 gr. pour un mètre cube de terre, détruit immédiatement tous les parasites — alucites et charançons. Les graines soumises à l'action prolongée de ce produit gardent leur faculté germinative. Par ailleurs, elles peuvent être employées sans danger pour l'alimentation animale, mais leur usage modifie de façon notable la saveur de la viande et du lait.

D'après Delassus et Boucley (1), ce goût particulier disparaît un mois après la cessation de l'emploi de cet insecticide.

Il en résulte que le paradichlorobenzène est appelé à rendre de grands services pour la conservation des graines de céréales, en raison de sa manipulation facile (2).

A la même époque, les propriétés insecticides de ce produit ont été signalées aussi par Vaysière (3).

Derrien et Sesini (4) ont mentionné l'emploi du paradichlorobenzène pour la destruction des parasites (poux et lentes) des vêtements, en soumettant ceux-ci à l'action de ce composé, dans une boîte métallique close que l'on chauffe légèrement ; ce traitement présente, en outre, l'avantage de ne pas altérer la couleur des tissus.

1. *C. R. Acad. Agriculture de France*, t. 12, p. 551, 1926.

2. Marchal, *loc. cit.*

3. *U. P.*, t. 66, p. 311 ; 1926.

4. *Presse médicale*, p. 974, 31 juillet 1926.

Le paradichlorobenzène, pulvérisé ou entraîné par de la vapeur d'eau, a été préconisé par Maag (1), pour la désinfection des locaux d'habitation.

L'emploi de ce produit a une importance réelle en hygiène, et nous avons trouvé intéressant d'étudier la vitesse de volatilisation du paradichlorobenzène, en raison de son application, à l'état de vapeur, comme produit insecticide.

Ces déterminations sont faites à la température du laboratoire :

1^o Par abandon à l'air ;

2^o Par entraînement au moyen d'un courant d'air humide ;

3^o Par entraînement au moyen d'un courant d'air sec.

1^o *Par abandon à l'air.* — Nous avons, tout d'abord, effectué ces essais en maintenant le produit à l'air dans quatre cristallisoirs d'un diamètre intérieur de 6 cm. 2, d'une hauteur de 1 cm. 5, et dont la surface est de 30 cm². Les prises d'essais, allant de 8 gr. à 30 gr., varient de telle façon que l'épaisseur du paradichlorobenzène dans les cristallisoirs est comprise entre 2 et 8 mm. environ. Le paradichlorobenzène placé dans ces cristallisoirs est amené, dans tous les cas, au même état de division, qui correspond à une poudre passant entièrement au tamis n° 30 (30 mailles au pouce linéaire) et restant à la surface du tamis n° 40.

1. Brevet suisse n° 106 493, 12 octobre 1923.

Nous avons suivi la perte de poids pour le contenu de chacun des récipients, en fonction du temps, et nous donnons dans les tableaux ci-après les résultats trouvés. Ces résultats sont exprimés, d'une part, en milligrammes par heure pour la surface des cristallisoirs employés, et, d'autre part, en milligrammes par cm^2 -heure.

CRISTALLISOIR N° 1. — TEMPÉRATURE : 19°.

Prise d'essai : 8 gr. 3502.

Perte de poids		Volatilisation horaire en mgr. pour 30 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm
Après 2 h.	0,2461	123,0	4,10
— 4 h.	0,4891	122,3	4,07
— 8 h.	0,9705	121,3	4,04

CRISTALLISOIR N° 2. — TEMPÉRATURE : 20°.

Prise d'essai : 15 gr. 0341.

Perte de poids		Volatilisation horaire en mgr. pour 30 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm ²
Après 2 h.	0,2439	121,9	4,06
— 4 h.	0,4912	122,8	4,08
— 8 h.	0,9692	121,2	4,03
— 24 h.	2,9226	121,3	4,05

CRISTALLISOIR N° 3. — TEMPÉRATURE : 19°.

Prise d'essai : 21 gr. 4723.

Perte de poids		Volatilisation horaire en mgr. pour 30 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm ²
Après 2 h.	0,2264	113,2	3,74
— 4 h.	0,4961	124,0	4,13
— 8 h.	0,9631	120,3	4,01
— 24 h.	2,9310	122,1	3,93
— 48 h.	5,8301	121,4	4,04

CRISTALLISOIR N° 4. — TEMPÉRATURE : 19°

Prise d'essai : 30 gr. 0941.

Perte de poids		Volatilisation horaire en mgr. pour 30 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm ²
Après 2 h.	0,2451	122,5	4,08
— 4 h.	0,4906	122,8	4,08
— 8 h.	0,9648	120,6	4,02
— 24 h.	2,9297	122,0	3,93
— 48 h.	5,7125	119,0	3,97

L'examen de ces chiffres permet d'affirmer que la volatilisation du paradichlorobenzène abandonné dans des cristallisoirs à la température du laboratoire, ne dépend nullement de la quantité de produit mise en expérience, mais varie proportionnellement avec le temps et la surface d'évaporation. Elle a été trouvée voisine de 4 milligr. par centimètre carré heure à une température d'environ 20°.

*2° Par entraînement au moyen
d'un courant d'air humide.*

Pour l'étude de ces déterminations, nous avons employé comme appareil un gros tube de verre d'un diamètre de 3 cm., d'une section de 7 cm., et d'une longueur de 35 cm., fermé aux deux extrémités par des bouchons de liège. L'un, antérieur est en communication avec un compteur, servant d'indicateur de débit gazeux, et l'autre, postérieur, est porteur d'une part d'un thermomètre, et d'autre part d'une tubulure reliée à une trompe à eau permettant de réaliser un courant d'air. Vers le 2° tiers pos-

térieur de l'appareil, et en contact avec le réservoir du thermomètre on introduit une nacelle en porcelaine vernissée, de section sensiblement rectangulaire (long. : 6,8 cm. × larg. 2,4 cm.) présentant une surface d'évaporation de 15 cm². Dans cette dernière, on place une prise d'essai de 4-5 gr. de paradichlorobenzène, régulièrement réparti et d'une épaisseur voisine de 5mm. au début de l'opération. On fait passer alors un courant d'air dont le débit horaire a été, pour le tube utilisé au cours de nos essais, de 50, 100 et 200 litres, ce qui correspond respectivement à un débit gazeux horaire [de 7,14 et 28 litres par cm² de section du tube. La nacelle est pesée après des intervalles de temps choisis, et on déduit de la perte de poids la vaporisation du paradichlorobenzène en fonction du temps et de la vitesse du courant d'air.

Les résultats trouvés dans nos essais sont rassemblés ci-dessous :

COURANT D'AIR HUMIDE.

Perte de poids	Volatilisation horaire en mgr. pour 15 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm ²
1° Débit hor. : 50 l. — <i>Prise d'essai</i> : 3 gr. 6814. — <i>Températ.</i> : 18°.		
Après 2 h.	0,1202	60,0
— 4 h.	0,2413	60,2
— 8 h.	0,4815	60,2
2° Débit hor. : 100 l. — <i>Prise d'essai</i> : 4 gr. 1563. — <i>Températ.</i> : 18°.		
Après 2 h.	0,1262	63,1
— 4 h.	0,2513	62,8
— 8 h.	0,4971	62,1
3° Débit hor. : 200 l. — <i>Prise d'essai</i> : 4 gr. 2605. — <i>Températ.</i> : 18°.		
Après 2 h.	0,1351	67,5
— 4 h.	0,2705	67,8
— 8 h.	0,5137	64,2

L'examen de ce tableau montre que la volatilisation du paradichlorobenzène dans les limites des débits gazeux utilisés, croît très faiblement en fonction de leur vitesse. Comme dans le cas des essais effectués à l'état statique et à l'air libre, la vaporisation de ce composé, pour une surface donnée, varie proportionnellement au temps ; elle n'est encore, dans ce cas, que très peu supérieure à 4 milligr. par centimètre carré heure. Ce fait doit être attribué à la faible tension de vapeur de ce composé, qui a été déterminée par Speranski (1) et trouvée égale à 17mm. à la température de 30°.

3° *Par entraînement au moyen d'un courant d'air sec.*

Nous avons effectué des expériences comparables en employant un courant d'air sec. Pour cela, nous avons intercalé entre le compteur et le tube laboratoire, d'abord deux flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique, puis des colonnes à ponce sulfurique. Ces déterminations nous ont conduit aux résultats suivants :

COURANT D'AIR SEC.			
Perte de poids	Volatilisation horaire en mgr pour 15 cm ² de surface	Volatilisation horaire en mgr. par cm ²	
1° Débit hor. : 50 l. — <i>Prise d'essai</i> : 4 gr. 2731. — <i>Températ.</i> : 19°.			
Après 2 h.	0,1264	63,2	4,21
— 4 h.	0,2503	62,5	4,12
— 8 h.	0,4862	60,7	4,05
2° Débit hor. : 100 l. — <i>Prise d'essai</i> : 3 gr. 9826. — <i>Températ.</i> : 18°			
Après 2 h.	0,1325	66,2	4,41
— 4 h.	0,2690	67,2	4,48
— 8 h.	0,5264	65,8	4,38

1. *Zeitschrift für physikalische chemie*, t. 51, p. 47, 1905.

3° *Débit hor.* : 200 l. — *Prise d'essai* : 4 gr. 6834. — *Températ.* : 18°.

Après 2 h.	0,1387	69,3	4,62
— 4 h.	0,2713	67,8	4,52
— 8 h.	0,5302	66,2	4,41

Ces déterminations mettent en évidence que la volatilisation du paradichlorobenzène, par entraînement au moyen d'un courant d'air sec, est en tous points comparable à celle réalisée dans les mêmes conditions par un courant d'air humide.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons de rapporter nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1^o Les différents échantillons de paradichlorobenzènes commerciaux examinés présentent tous un grand état de pureté, constatation intéressante pour un composé qui, par ses applications, doit être exempt d'autres substances plus toxiques.

2^o Le point de fusion, déterminé par la courbe de fusibilité, est égal à $53^{\circ} \pm 0,2$, chiffre identique à celui donné par Jungfleisch, Beilstein, Thomas et Schmidt, et supérieur de 1^o à celui indiqué par Muller et Kuster.

3^o Le point d'ébullition a été trouvé de $172^{\circ} \pm 0,2$, résultat en accord avec ceux de Muller, de Thomas et Seyewetz, et différent de 1^o de celui mentionné par Jungfleisch.

4^o Le procédé de Baubigny et Chavanne s'applique, dans des conditions rigoureuses, au dosage du chlore dans le paradichlorobenzène. L'emploi de cette technique nous a permis de vérifier par voie analytique l'absence de dérivés polychlorés dans le paradichlorobenzène commercial.

5^o La solubilité de ce composé a été déterminée

à la température ordinaire pour les liquides organiques suivants : alcool méthylique, alcool éthylique, acide acétique, chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, acétone et benzine.

En outre, la courbe de solubilité de ce dérivé a été établie pour l'alcool éthylique et l'acide acétique.

6° L'étude de quelques mélanges de paradichlorobenzène avec divers composés organiques a retenu notre attention. L'application de la méthode thermique nous a permis d'établir, pour chacun d'eux, la courbe de fusibilité, et nous a conduit aux résultats suivants :

Système paradichlorobenzène	Courbe de fusibilité	Point de fusion de l'eutectique	Composition du mélange à l'eutectique
Naphtaline	eutectique	30°	35,0 % naphtaline
Phénol	solution solide	—	—
Gaiacol	eutectique	5°	80,0 % gaiacol
Thymol	eutectique	24°	62,5 % thymol
Hydroquinone	non miscible	—	—
Résorcine	non miscible	—	—
Pyrocatéchine	eutectique	52°	2,0 % pyrocatéchine
Naphtol α	eutectique	44°	20,0 % naphtol α
Naphtol β	eutectique	50°	5,0 % naphtol β
Acide benzoïque	eutectique	47°	17,5 % acide benz.
Acide salicylique	solution solide	—	—
Menthol	eutectique	24°	70,0 % menthol
Camphre	eutectique	10°	52,5 % camphre

On voit que, dans aucun des systèmes examinés, il n'a pu être mis en évidence l'existence de combinaison définie.

7° L'emploi du paradichlorobenzène comme insecticide nous a incité à étudier sa vitesse de volatilisation à la température ordinaire, par abandon à

l'air et par entraînement au moyen soit d'un courant d'air humide, soit d'un courant d'air sec.

a) La volatilisation par abandon à l'air ne dépend nullement de la quantité de produit mise en expérience, mais varie proportionnellement avec le temps et la surface d'évaporation. Elle est voisine de 4 milligrammes par centimètre carré et par heure, à une température d'environ 20°.

b) Par entraînement au moyen d'un courant d'air sec ou humide, la volatilisation du paradichlorobenzène, dans les limites des débits gazeux utilisés, ne croît que très faiblement, en fonction de leurs vitesses ; ce fait doit être attribué à la faible tension de vapeur de ce composé. Ici encore la vaporisation, pour une surface donnée, varie proportionnellement au temps, et n'est que très peu supérieure à 4 milligrammes par centimètre carré et par heure.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
P. LEBEAU.

Vu : le Doyen de la Faculté,
RADAIS

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE PREMIER. — Recherches sur la pureté du paradichlorobenzène commercial.....	11
1 ^o Point de fusion et courbe de fusibilité.....	11
2 ^o Point d'ébullition.....	13
3 ^o Dosage du chlore.....	14
Solubilité du paradichlorobenzène pur.....	18
CHAPITRE II. — Etude de quelques mélanges à base de paradichlorobenzène.....	23
Système paradichlorobenzène-naphtaline.....	26
Système paradichlorobenzène-phénol	26
Système paradichlorobenzène-gaiacol.....	26
Système paradichlorobenzène-thymol.....	29
Système paradichlorobenzène-pyrocatechine.....	29
Système paradichlorobenzène-naphtol α	31
Système paradichlorobenzène-naphtol β	31
Système paradichlorobenzène-acide benzoïque.....	31
Système paradichlorobenzène-acide salicylique.....	31
Système paradichlorobenzène-menthol.....	33
Système paradichlorobenzène-camphre.....	33
CHAPITRE III. — Vitesse de volatilisation du paradichlorobenzène. Applications.....	36
CONCLUSIONS.....	45

